

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年5月15日 (15.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/039881 A1

(51) 国際特許分類7: B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11680

(22) 国際出願日: 2002年11月8日 (08.11.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-342671 2001年11月8日 (08.11.2001) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 王子製紙株式会社 (OJI PAPER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0061 東京都中央区銀座4丁目7番5号 Tokyo (JP).

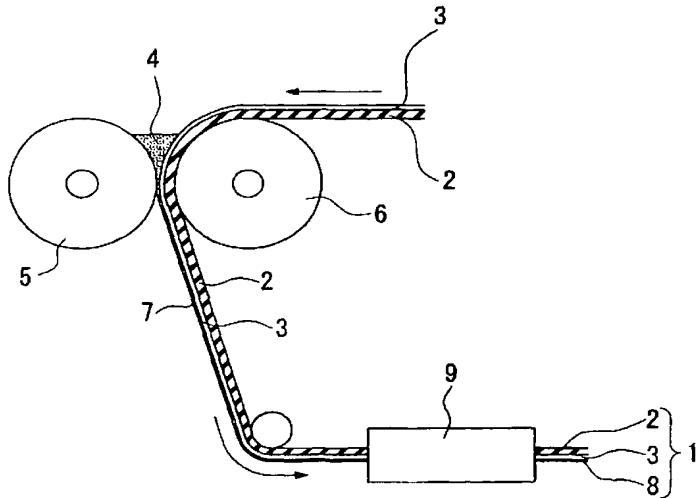
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 浅野晋一 (ASANO,Shinichi) [JP/JP]; 〒135-8558 東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製紙株式会社 東雲研究所センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀正武, 外 (SHIGA,Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: INK JET RECORDING PAPER

(54) 発明の名称: インクジェット記録用紙



WO 03/039881 A1

(57) **Abstract:** Ink jet recording paper capable of providing, by using a low permeable or a nonpermeable support body, a high surface glossiness and a high dot reproducibility of silver film level, an excellent absorptivity of ink, and a high recording density, and preventing cockling from being caused by ink solvent, comprising the low permeable or the nonpermeable support body, at least one layer of ink receiving layer coated on the support body, and a luster layer coated on the ink receiving layer, the ink receiving layer in contact with the luster layer further comprising mainly pigment having a small hole distribution specific surface-based mode diameter of only 100 nm or below and an average secondary particle diameter of 1.3 μ m or below, the luster layer further comprising mainly pigment having an averaged primary particle diameter of 5 to 100 nm.

[続葉有]



(81) 指定国(国内): JP, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

[課題] 低透気性又は非透気性の支持体を使用して、銀塩写真並の高い表面光沢度と高いドット再現性を持ち、インク吸収性に優れ、記録濃度が高く、さらに、インク溶媒によるコックリングを起こさないインクジェット記録用紙を提供すること。

[解決手段] 低透気性又は非透気性の支持体と、該支持体上に塗布形成された少なくとも一層のインク受容層と、該インク受容層上にさらに塗布形成された光沢層とを有し、

前記光沢層と接するインク受容層は、細孔分布の比表面積基準モード直徑が100 nm以下ののみであり、平均二次粒子径1.3 μm以下の顔料を主成分とし、

前記光沢層は、平均一次粒子径5～100 nmの顔料を主成分とするインクジェット記録用紙。

明 細 書

インクジェット記録用紙

技術分野

本発明は、インクジェット記録用紙に関し、特に、高い光沢度、高い平滑性等の優れた外観と、速いインク吸収性や高いドット再現性、高い記録濃度等の優れた記録特性とを備えたインクジェット記録用紙に関する。

背景技術

水性インクを微細なノズルから噴出して記録用紙に画像を形成させるインクジェット記録方式は、記録時の騒音が少ないこと、カラー化が容易であること、高速記録が可能であること、また、他の印刷装置より安価であること等の理由から、端末用プリンタ、ファクシミリ、プロッタ、あるいは帳票印刷等で広く利用されている。

近年、プリンタの急速な普及や高精細・高速化、さらにはデジタルカメラの登場により、インクジェット記録方式において用いられる記録用紙にも高度な特性が要望されるようになっている。

すなわち、速いインク吸収性、高い記録濃度、優れた耐水性や保存性等の記録特性、特に、銀塩写真に匹敵する画質と表面光沢とを兼ね備えたインクジェット記録用紙の実現が強く求められている。

一般に、インクジェット記録用紙に光沢を付与する方法としては、スーパー カレンダー等の装置を用い、圧力や温度をかけたロール間に通紙することによって塗工層表面を平滑化する方法（カレンダー仕上げ）が知られている。

しかし、カレンダー仕上げにより得られる記録用紙は、光沢度が不十分であるうえに、塗工層の空隙が減少してしまうため、インク吸収性が低下し、結果として印字のにじみを生じやすくなるという問題を有している。

このようなカレンダー仕上げの他に、光沢度を向上させるために、光沢を有する平滑なプラスティックフィルムまたは樹脂被覆紙の表面に、澱粉、ゼラチン、水溶性セルロース樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、変性ポリウレタン等のインク吸収性樹脂によるインク受容層を設ける方法も数多く提案されている。

しかし、このような方法で得られる記録用紙は、ある程度の光沢度は得られるものの、インク吸収性は十分ではなく、インクの乾燥も遅いために、ハンドリングが悪く、インクの吸収ムラが発生しやすく、耐水性やカールも劣るという問題がある。

また、特開平2-274587号公報、特開平8-67064号公報、特開平8-118790号公報、特開2000-37944号公報、特開2001-353957号等においては、公報粒子径の小さなコロイダルシリカなどの超微粒子顔料を主成分とした塗工層を設ける方法が提案されている。

しかしながら、これらの方針により得られる記録用紙は、ある程度の光沢は有しているものの、超微粒子顔料を使用しているために、塗工層に十分な空隙が形成されず、依然として、満足できるインク吸収性は得られなかった。

特開2000-37944号公報では、支持体に近い方から、一次粒子の平均粒径が50nm以下の気相法による合成シリカを含有する層及びコロイダルシリカを含有する層を少なくとも有するインクジェット記録用シートが提案されている。しかしながら、光沢性、耐擦傷性は向上するが、コロイダルシリカのような一次粒子体は空隙率が低くなるため、インク吸収性が低下しやすい。インク吸収性を持たせるために塗布量を低下させると、干渉縞を生じて光沢面の品質が低下したり、十分な光沢性が得られない。

また、特開2001-353957号では、支持体上に、該支持体に近い側から、一次粒子の平均粒子径が30nm以下の気相法による合成シリカを含有する層とカチオン性コロイド粒子を含有する層とを少なくとも有するインクジ

エット記録用シートが提案されている。カチオン性コロイド粒子を用いることにより、印画後の画像の耐経時滲み及び耐水性が改善されるものの、特開2000-37944号公報と同様に、インク吸収性が低下する問題がある。

このように、特開平2-274587号公報、特開平8-67064号公報、特開平8-118790号公報、特開2000-37944号公報、特開2001-353957号等には、インク吸収速度をなるべく低下させずに光沢性を向上するための方法については何ら記載されていない。

その他に光沢を付与する方法として、鏡面を有する加熱した光沢ロールに湿潤塗工層を圧着させ、乾燥することにより、その鏡面を写し取ることによって得られる、いわゆるキャスト塗工法が知られている（例えば、米国特許5275846号明細書及び特開平7-89220号公報参照）。

キャスト塗工法としては、

- (1) 顔料および接着剤を主成分とする顔料組成物を原紙上に塗工後、塗工層が湿潤状態にある間に鏡面仕上げした加熱した光沢ロールに圧接、乾燥させて光沢仕上げするウェットキャスト法、
- (2) 湿潤状態の塗工層を酸や塩、熱によりゲル状態とし、これを加熱した光沢ロールに圧接、乾燥させて光沢仕上げするゲル化キャスト法、
- (3) 湿潤状態の塗工層を一旦乾燥した後、これを再湿潤液で湿潤可塑化し、これを加熱した光沢ロールに圧接、乾燥させて光沢仕上げするリウェットキャスト法等が、一般に知られている。

これらのウェットキャスト法は、当業者間では、それぞれ別個の技術として認知されているものではあるが、いずれも湿潤可塑化状態にある塗工層表面を、光沢ロールに圧接、乾燥し、加熱した光沢ロールから離型して鏡面を写し取る点においては、共通するものである。

このようなウェットキャスト法により得られるキャスト塗工紙は、カレンダー仕上げされた通常の記録用紙に比較して、高い表面光沢と優れた表面平滑性

を有し、優れた印刷効果が得られることから高級印刷物等の用途に専ら利用されている。

しかしながら、これらのキャスト塗工紙は、インクジェット記録用紙に利用する場合には、種々の難点を抱えている。例えば、上述のようなキャスト塗工紙は、例えば米国特許5 2 7 5 8 4 6号明細書に開示されているように、その塗工層を構成する顔料組成物中の接着剤等の成膜性物質が、キャストコーティングの光沢ロール表面を写し取ることにより高い光沢を得ているものであり、この成膜性物質の存在によって塗工層の多孔性が失われ、インクジェット記録時のインクの吸収性が極端に低下してしまう。そのため、キャスト塗工紙のインク吸収性を改善するためには、塗工層を、インクが容易に吸収できるように、多孔質にすることが重要である。一方、銀塩写真並の高画質を得るために、インクジェットプリンターの微細なノズルから噴出されたインクをひび割れなく再現できるように、塗工層は均一な膜が形成されていることが必要である。しかしながら、従来のウェットキャスト塗工では、ひび割れのない均一な膜と多孔質とを両立させることは、きわめて困難なことである。

また、キャスト塗工紙においては、湿潤した塗料を光沢ロールに接触させて乾燥するため、塗料中の水分が蒸気となって裏面に抜けることが必要である。そのため、樹脂被覆紙やフィルムのような、著しく透気性の低い支持体を使用すると、蒸気が塗工層内部に滞留する。蒸気の体積は、蒸発前の水の体積と比較し、非常に大きいため、逃げ場のなくなった蒸気は支持体を持ち上げる。そのときに、塗工層の最も弱い部分が破壊される。

例えば、加熱した鏡面仕上げの光沢ロールに対する塗料の接着が弱い場合は、塗工層と光沢ロールの界面で剥離し、光沢ロールの鏡面を十分に写し取ることができず、いわゆる密着不良という現象を引き起こす。一方、光沢ロールと塗料との接着力より未乾燥の塗工層の方が弱い場合は、塗工層内部で破断するため、塗工層の一部が光沢ロールの表面に残り、光沢ロール汚れを引き起こす。どちらの場合も美しいキャスト面を形成することが不可能であり、品質上、操業上のトラブルとなる。

したがって、樹脂被覆紙やフィルムのような、低透気性又は非透気性の支持体を使用してキャスト塗工紙を得ることには非常に大きな困難が伴うものである。

さらに、インクジェット記録の際、印字した時に、インク中に含まれる水分等の溶媒の影響で記録用紙が伸びて波打つ、いわゆるコックリングという欠陥が観察されることが知られている。コックリングは、印字物の外観を損なうのみならず、コックリングした記録用紙と記録ヘッドが接触して記録用紙を汚したり、甚だしい場合は記録用紙が破れ、または記録ヘッドの故障を引き起こす場合がある。

コックリングを抑えるには、インク中の溶媒により伸びたりしない支持体を使用するか、インク受容層と支持体の間に、インク中の溶媒を通さない層を設けることが効果的である。たとえば、支持体として、樹脂被覆紙やフィルム等の低透気性又は非透気性の支持体を用いると、コックリングは効果的に抑えられる。

すなわち、本発明は、低透気性又は非透気性の支持体を使用して、銀塩写真並の高い表面光沢度とドット再現性を有し、インク吸収性とインク吸収速度に優れ、記録濃度が高く、さらに、インク溶媒によるコックリングを起こさないインクジェット記録用紙を提供することを課題とする。

発明の開示

本発明者等は、銳意検討の結果、低透気性又は非透気性の支持体上に少なくとも一層のインク受容層を設け、該インク受容層上に、光沢層を形成するための塗布液を供給し、供給された前記塗布液が湿潤状態または半乾燥状態にあるうちに、前記支持体を、該塗布液が供給された面が光沢ロールに接するように、前記光沢ロールとプレスロールとの間をプレスしながら通過させて塗布液層を形成した後、直ちに前記光沢ロールから該塗布液層を剥離することにより、

銀塩写真並の高い表面光沢度とひび割れのない塗工層を持ち、ドット再現性やインク吸収性、インク吸収速度に優れ、記録濃度が高く、さらに、インク溶媒によるコックリングを起こさないインクジェット記録用紙が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は以下の実施様態を含む。

[1] 低透気性又は非透気性の支持体と、該支持体上に塗布形成された少なくとも一層のインク受容層と、該インク受容層上にさらに塗布形成された光沢層とを有するインクジェット記録用紙であって、

前記光沢層と接するインク受容層は、細孔分布の比表面積基準モード直徑が100 nm以下ののみであり、平均二次粒子径1.3 μm以下の顔料を主成分とし、

前記光沢層は、平均一次粒子径5～100 nmの顔料を主成分とすることを特徴とするインクジェット記録用紙。

[2] 前記光沢層表面の75°表面光沢度（JIS P 8142）が70%以上であり、且つ、幅2.0 mmの光学くしを使用した時の写像性（JIS H 8686-2）が55%以上である [1] 記載のインクジェット記録用紙。

[3] 前記インク受容層の空隙率a%と、前記光沢層の空隙率b%が、下記の式：

$$a > b, a - b > 25, 45 < a < 80, 10 < b \leq 45$$

を満たす [1] 記載のインクジェット記録用紙。

[4] 前記光沢層の厚みが、0.02～4 μmであり且つ前記インク受容層全体の厚みの1/10以下である [1] 記載のインクジェット記録用紙。

[5] 前記インク受容層の少なくとも一層が、顔料および接着剤を含有し、前記接着剤が、重合度3000～5000のポリビニールアルコールである [1] 記載のインクジェット記録用紙。

[6] 前記支持体が、フィルム又は樹脂被覆紙である [1] 記載のインクジェット記録用紙。

[7] 前記光沢層が、光沢ロールにより形成されたものである [1] ～ [6]

のいずれかに記載のインクジェット記録用紙。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の好ましい実施形態の一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のインクジェット記録用紙は、好ましくは、下記(a)～(e)の実施形態の製造方法により製造される。

(a) 低透気性又は非透気性の支持体上に、少なくとも一層のインク受容層と、前記インク受容層上に設けられた光沢層とを有するインクジェット記録用紙の製造方法であって、

前記支持体上に少なくとも一層のインク受容層を形成するインク受容層形成工程と、

前記インク受容層上に、光沢層を形成するための塗布液を供給する塗布液供給工程と、

前記支持体を、前記塗布液が供給された面が光沢ロールに接するように、前記光沢ロールとプレスロールとの間をプレスしながら通過させて塗布液層を形成した後、該塗布液層が湿潤状態または半乾燥状態にあるうちに、前記光沢ロールから剥離するプレス工程と

を備えることを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

(b) 前記プレス工程後に、さらに、前記塗布液層を乾燥する乾燥工程を有する(a)記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

(c) 前記光沢層が、平均一次粒子径5～100nmの顔料を含有する(a)記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

(d) 前記光沢層と接する前記インク受容層の細孔分布の比表面積基準モード直徑が100nm以下のみである(a)記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

(e) 前記支持体がフィルム又は樹脂被覆紙である(a)記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

図1に、本発明の好ましい実施形態の一例を示す。

本実施形態においては、まず、低透気性又は非透気性の支持体2上にインク受容層3を設ける（インク受容層形成工程）。そして、支持体2を、インク受容層3が光沢ロール5に接するように、光沢ロール5とプレスロール6との間に配置する。次いで、インク受容層3上に、光沢層を形成するための塗布液4を供給して、光沢ロール5とプレスロール6との接線の上部に塗布液溜まりを形成する（塗布液供給工程）。そして、塗布液4が湿潤状態または半乾燥状態にあるうちに、支持体2を、塗布液4が供給された面が光沢ロール5に接するように、光沢ロール5とプレスロール6との間をプレスしながら通過させて塗布液層7を形成した後、直ちに光沢ロール5から塗布液層7を剥離する（プレス工程）。その後、ドライヤー9を用いて乾燥（調湿）して、支持体2、インク受容層3、光沢層8からなるインクジェット記録用紙1を得る。

以下、各工程につき、より詳細に説明する。

<インク受容層形成工程>

本発明のインクジェット記録用紙の製造方法においては、まず、低透気性又は非透気性の支持体2上に、少なくとも一層のインク受容層3を形成するインク受容層形成工程を行う。

（支持体）

本発明において、低透気性又は非透気性の支持体とは、透気度が好ましくは500秒以上、より好ましくは1000秒以上であるような支持体を意味する。透気性は、一般に、紙や不織布などの多孔性を評価する項目として知られている透気度によって表される。透気度は、空気100mlが面積645mm²の試験片を通過するのに要する時間で表され、JIS P 8117（紙及び板紙の透気度試験方法）に規定されている。

前述のとおり、従来、キャスト塗工においては、キャスト塗工層の乾燥時、塗料の水分は蒸気となり、支持体を通って裏面に抜けるため、キャスト塗工に

用いられる支持体の透気度は高い方が好ましかった。しかし、本発明においては、透気度に拘る必要はない。逆に、コックリングを抑えるためには、支持体は、水分や水蒸気を通さないことが好ましい。したがって、本発明で用いられる支持体は、平滑な表面を持つ低透気性又は非透気性のものであれば、特に材質は問わない。

好ましい支持体としては、例えば、ポリプロピレンを延伸し、特殊加工を施した、ユポ（ユポ・コーポレーション社製）に代表される合成紙や、セロハン、ポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル、硬質ポリ塩化ビニル、ポリエステル等のフィルムや、例えばポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などの樹脂で、紙などの基材表面を被覆した樹脂被覆紙が挙げられる。特に、酸化チタンを練り込んだポリエチレン樹脂で紙表面を被覆した樹脂被覆紙は、仕上がった外観が写真印画紙と同等であるため、特に好ましく用いられる。

支持体が樹脂被覆紙の場合、樹脂層の厚みに特に制限はないが、例えばポリエチレン樹脂を被覆した樹脂被覆紙の場合、ポリエチレン樹脂層の厚みは、3～50 μm が好ましく、5～40 μm がより好ましい。ポリエチレン樹脂層の厚みが3 μm 未満の場合は、樹脂被覆時にポリエチレン樹脂層に穴等の欠陥が生じやすくなり、厚みのコントロールに困難がある場合が多くなり、平滑性も得にくくなる。逆に50 μm を超えると、コストが増加する割には、得られる効果が小さく、不経済である。

また、後述するインク受容層との接着性を高めるため、樹脂層表面に、コロナ放電処理を施したり、アンカーコート層を設けることが好ましい。

また、樹脂被覆紙の基材として紙を用いる場合、紙基材としては、木材パルプを主材料として製造されたものが好ましく用いられる。木材パルプは、各種化学パルプ、機械パルプ、再生パルプ等を適宜使用することができ、これらのパルプは紙力や平滑性、抄紙適性等を調整するために、叩解機により叩解度を調整できる。叩解度は、特に限定しないが、一般に250～550 mL (CSF : JIS-P-8121) 程度が好ましい範囲である。またいわゆるECF

、T C F パルプ等の塩素フリーパルプも好ましく使用できる。また、必要に応じて、木材パルプに顔料を添加することができる。顔料としては、タルク、炭酸カルシウム、クレー、カオリン、焼成カオリン、シリカ、ゼオライト等が好ましく使用される。顔料の添加により、不透明性や平滑度を高めることができが、過剰に添加すると、紙力が低下する場合があり、顔料の添加量は、対木材パルプ1～20質量%程度が好ましい。

(インク受容層)

本発明において、インク受容層は、低透気性又は非透気性の支持体上に少なくとも一層形成されている。インク受容層の少なくとも一層は、顔料と接着剤を含み、さらに、必要に応じて、カチオン性化合物を含むことができる。

本発明では、形成するインク受容層は一層であっても多層であってもよい。インク受容層が多層の場合、用いる顔料や接着剤は各インク受容層毎に変えることができる。このとき、例えばインク受容層が二層構造の場合、光沢層と接するインク受容層（第1層）では、光沢度を高くするために非常に微細な顔料を用い、支持体と接するインク受容層（第2層）にそれよりも大きな粒子径の顔料を用いると、第1層のインク吸収性が低くても、第2層のインク吸収性を高くなるので、光沢度とインク吸収性を共に維持又は向上させることができる。

インク受容層のうち、光沢層と接するインク受容層に使用される顔料としては、コロイダルシリカ、無定形シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン等の透明または白色顔料が例示され、単独で又は2種以上混合して用いることができる。

特に好ましい顔料はコロイダルシリカ、アルミナ又は無定形シリカである。中でも、無定形シリカは、二次粒子であり、その内部に空隙を有しているので、一次粒子であるコロイダルシリカやアルミナを使用する場合より、低い顔料／樹脂比率でも、インク吸収性での問題を起こしにくい傾向にあるので、特に好ましく用いられる。

無定形シリカとしては、窒素吸着法による比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g} \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ で、細孔容積が $0.4\text{ ml/g} \sim 2.0\text{ ml/g}$ であるシリカ微粒子がコロイド状に分散した液をシード液とし、該シード液に対し、アルカリの存在下、活性ケイ酸水溶液及び／又はアルコキシランからなるフィード液を少量ずつ添加してシリカ微粒子を成長させて、窒素吸着法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が $20\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ 、かつ細孔容積が $0.5\text{ ml} \sim 2.0\text{ ml/g}$ のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液を用いても良い。

光沢層と接するインク受容層に無定形シリカを使用する場合、好ましくは平均一次粒子径 $3 \sim 70\text{ nm}$ 、より好ましくは $5 \sim 40\text{ nm}$ のものを用いる。また、無定形シリカは、好ましくは平均二次粒子径 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10 \sim 700\text{ nm}$ のものを用いる。平均二次粒子径が $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、細孔分布の表面積基準モード直径が 100 nm 以下とすることができますので、ひび割れのない塗工層が得られやすく、ドット再現性、インク吸収性が良好で、かつ、インク受容層の透明性が向上するので、記録濃度も高い。

ここで、平均二次粒径とは、5%シリカ分散液をホモミキサーにて 5000 rpm 、30分攪拌分散した直後に分散液を塗工してサンプルとし、電子顕微鏡(SEMとTEM)で観察し、1万～40万倍の電子顕微鏡写真を撮り、5cm四方中の二次粒子のマーチン径を測定して平均したものである(「微粒子ハンドブック」、朝倉書店、p 52、1991年参照)。

平均二次粒径 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の顔料の製造方法は、特に限定しないが、例えば、一般市販の合成無定型シリカなどの塊状原料や、液相での化学反応によって得られた沈殿物を機械的手段で粉碎する方法や、金属アルコキシドの加水分解によるゾルーゲル法、気相での高温加水分解等の方法によって得ることができる。機械的手段としては、超音波、高速回転ミル、ローラミル、容器駆動媒体ミル、媒体攪拌ミル、ジェットミル、サンドグラインダー、ナノマイザー等

が挙げられる。

また、微細顔料の比表面積は、特に限定されないが、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。ここで、微細顔料の比表面積とは、微細顔料を 105°C にて乾燥し、得られた粉体試料の窒素吸脱着等温線をCoulter社製のSA3100型を用いて、 200°C で2時間真空脱気した後測定し、比表面積をt法により算出したものである。比表面積は、微細顔料の質量あたりの表面積であり、その値が大きいほど一次粒子が小さく、二次粒子の形状が複雑になりやすく、細孔内の容量が大きくなり、インク吸収性が向上すると考えられる。

細孔分布の比表面積基準モード直径とは、以下に述べる方法によって比表面積細孔直径分布を求め、そのときの極大値を示す。

本発明において、細孔直径分布とは、記録層中の粒子間に形成される空隙（細孔）の直径の分布を水銀圧入法により測定したものである。細孔直径分布は、水銀圧入法により求めた空隙量分布曲線から細孔直径分布（微分曲線）を計算して求めることができる。水銀圧入法とは、水銀ポロシメトリーとも呼ばれ、耐火物41巻、6号297～303頁／1989年に述べられているように、多孔質体の細孔構造（細孔直径や細孔容積）を測定するのに広く用いられている方法である。その測定の原理には、水銀は表面張力が大きいので、圧力をかけないと多孔質体の細孔内に侵入できないことを利用している。すなわち、水銀に加わる圧力とその時に水銀が侵入できる細孔直径との関係は下記一般式（1）に示される。

$$P = -4\sigma \cos \theta / D \quad (1)$$

ここで、P：水銀が細孔内に侵入するために要求される圧力（psi）

σ ：水銀の表面張力（ 480 dyn/cm ）

θ ：水銀の接触角（ 140° ）

D：細孔直径（ μm ）

である。上記（1）式に σ 、 θ の値を代入することにより、細孔直径Dを求めたための一般式（2）を得る。

$$D = 213 / P \quad (2)$$

細孔直径分布は、上記の原理を利用して、水銀に加える圧力Pを除々に変化させ、そのときに細孔内に侵入した水銀の体積すなわち細孔容量Vを測定し、上記(2)式に従って換算した細孔直径Dと細孔容量Vとの関係を描き、この関係曲線の微分係数(dV/dD)を求めて縦軸とし、細孔直径Dを横軸にすることで求められる。その細孔直径分布曲線は、通常、1～2個の極大値を有する。

本発明では、支持体の影響を避けるために、インク受容層をフィルムに設けた後、カッター等でインク受容層を剥がし取って測定する。フィルム上で測定する場合、フィルム自体の細孔分布が無視できるフィルムを使用する。

細孔直径が小さいほど、記録層の光沢度は高い。本発明においては、銀塩写真様の高い光沢度のインクジェット記録体を得るために、細孔直径分布の極大値が存在するのは100nm以下、好ましくは80nm以下、さらに好ましくは70nm以下である。100nmより大きい極大値が存在すると、光沢度やドット再現性が低下し、さらに、記録層がひび割れしやすくなってしまう。

また、インク受容層が多層、例えば二層の場合、光沢層と接していないインク受容層は、光沢層と接するインク受容層に使用される顔料と同様の顔料を含有していてもよい。

特に好ましい顔料は無定形シリカであり、光沢層と接していないインク受容層に無定形シリカを使用する場合、平均一次粒子径3～70nm且つ平均二次粒子径20μm以下のものが好ましく、平均一次粒子径5～40nm且つ平均二次粒子径1.3μm以下のものがより好ましい。

また、光沢層と接していないインク受容層に使用される無定形シリカの平均二次粒子径は、光沢層と接するインク受容層に使用される無定形シリカの平均

二次粒子径より大きいことが好ましい。これは、光沢層と接していないインク受容層に使用される無定形シリカの平均二次粒子径が、光沢層と接するインク受容層に使用される無定形シリカの平均二次粒子径より小さい場合は、インク吸收性が低下する場合があるためである。

インク受容層に使用される接着剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリビニルアルコール（以下、PVAという）、ポリビニルアセタール、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドなどの水溶性樹脂や、アクリル系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックスなどの水分散性樹脂から適宜選択して使用することができる。なかでも、バインダー効果に優れていることから、PVAが好ましい。

接着剤として例えばPVAを用いる場合、重合度が好ましくは3000～5000のものが好ましく用いられる。重合度が上記範囲内のPVAを用いることにより、インク受容層のひび割れを少なくすることができ、しかもインクの溶剤による膨潤も少ないため、インク吸收速度の低下が少ない。また、PVAのケン化度の好ましい範囲は90～100%であり、より好ましくは95～100%である。ケン化度が90%を下まわると、インクの溶剤によるPVAの膨潤により、インク吸收速度の低下のおそれがある。

接着剤の含有量としては、顔料に対し、好ましくは、3～100質量%、より好ましくは5～30質量%程度が好ましい。接着剤が3質量%より少ないとインク受容層にひび割れが生じやすく、100質量%より多いと、顔料により形成される細孔を接着剤が塞ぎ、インク吸收容量の低下を招いてしまう可能性がある。

インク受容層には、必要に応じて、後述する光沢層と同様、インク中の染料を固着し、耐水性を付与し、記録濃度を向上させるために、カチオン性化合物を添加することができる。カチオン性化合物については後述するが、光沢層に添加できるものがそのまま例示できる。また、光沢層とインク受容層では、異

なる種類のカチオン性化合物を適宜選択でき、更に、複数のカチオン性化合物を併用することも可能である。

インク受容層には、光沢層と同様、記録用紙表面を光沢ロールからスムーズに安定して剥離するように、必要に応じて離型剤を添加することができる。離型剤については後述するが、光沢層に添加できるものがそのまま例示できる。また、光沢層とインク受容層では、異なる種類の離型剤を適宜選択でき、更に、複数の離型剤を併用することも可能である。

また、インク受容層には、上記のほかにも、一般的に塗工紙の製造において使用される各種顔料、分散剤、増粘剤、消泡剤、着色剤、帯電防止剤、防腐剤等の各種助剤を適宜添加してもよい。

インク受容層は、溶媒中に、上述のような顔料等の成分を分散させた塗工液を支持体に塗工し、乾燥させることによって形成される。塗工液の溶媒としては、特に限定はないが、塗工適性などの理由で、水が好ましい。

インク受容層の塗工量の合計は、 $5 \sim 70 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $10 \sim 50 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $15 \sim 40 \text{ g/m}^2$ が更に好ましい。また、塗工層の厚みの合計は、 $7 \sim 105 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 75 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $2 \sim 60 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。塗工量が 5 g/m^2 未満の場合、光沢層が十分に形成できない可能性があるのみならず、インク吸収性が低下し、記録適性が劣る場合があり、塗工量が 70 g/m^2 を超えると、塗工層の強度が低下し、記録用紙の断裁加工時や、プリンタでの記録用紙の搬送時に、トラブルを起こしやすくなるおそれがある。

塗工工程は1回でもよく、また、複数回行ってもよい。塗工工程を複数回行うと、インク受容層を多層とすることもできる。また、塗工液を複数回に分けて塗工することで、ひび割れの発生を抑制しながら多くの塗工液を塗工することができ、インク受容層のインク吸収容量を大きくすることができる。

インク受容層の塗工装置としては、ブレードコーティング、エアナイフコーティング、ロールコーティング、バーコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、カーテンコーティング等、各種公知の塗工装置が利用できる。特に、エアナイフコーティングは、幅広い塗料物性、塗工量に対応可能なため、好適に用いられる。また、ダイコーティングやカーテンコーティングは、塗工量の均一性に優れるため、特に高精細な記録を目的とする光沢タイプのインクジェット記録用紙には、好ましい塗工方法である。

塗膜の乾燥方法としては、特に限定はないが、従来から公知公用の熱風乾燥、ガスヒータ乾燥、高周波乾燥、電気ヒータ乾燥、赤外線ヒータ乾燥、レーザ乾燥、電子線乾燥等の各種加熱乾燥方式が適宜採用される。

＜塗布液供給工程＞

次いで、インク受容層3上に、光沢層を形成するための塗布液4を供給する塗布液供給工程を行う。

(光沢層)

本発明において、光沢層は、顔料を主成分とし、離型剤などの任意のその他の成分を含有する。

光沢層にコロイダルシリカやアルミナ等の一次粒子を用いると、空隙率が低くなるため、インク吸収速度が低下しやすい。そのため、好ましい光沢層の厚みは0.02～4μmであり、より好ましくは0.05～2μmである。また、インク吸収容量とインク吸収速度との兼ね合いから、光沢層の厚みは、インク受容層全体の厚みの1/10以下であることが好ましい。より好ましくは1/20以下、さらに好ましくは1/30以下である。

光沢層を形成するための塗布液は、これらの成分を適当な分散媒に分散させることにより調製される。

光沢層に含有される顔料としては、コロイダルシリカ、無定形シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、カオリン、

焼成カオリン等の透明または白色顔料が例示される。これらの内で特に好ましい顔料は、コロイダルシリカ、アルミナまたは無定形シリカである。

コロイダルシリカまたはアルミナを使用すると、光沢性が向上するため、特に好ましく用いられる。コロイダルシリカまたはアルミナは、平均一次粒子径 5～100 nm が好ましく、10～80 nm がより好ましい。さらに好ましくは 20～70 nm である。平均粒子径が 5 nm 未満の場合は、インク吸収性が低下する場合があり、平均粒子径が 100 nm を超えると、透明性が低下するため、印字濃度が低下する傾向がある。

無定形シリカを使用する場合、好ましくは平均一次粒子径 5～100 nm、より好ましくは 5～40 nm のものを用いる。また、無定形シリカは、好ましくは平均二次粒子径 1 μm 以下、より好ましくは 10～700 nm のものを用いる。

水性樹脂は、インク吸収性を低下させるおそれがあるが、樹脂系光沢が必要な場合等に適宜用いることができる。

水性樹脂としては、ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびその共重合物、ポリメチルヒドロキシセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、酸化澱粉、カチオン化澱粉等の変性澱粉類、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類、ポリスチレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等の水性樹脂およびそれらの共重合物、変性物等が挙げられ、単独または組み合わせて使用でき、特に、スチレン・アクリル系共重合体が好ましい。

水性樹脂の平均粒子径は、20～150 nm の範囲が好ましく、20 nm 未満の場合は、インク吸収性が低下する場合があり、150 nm を超える場合は、透明性が低下し、印字濃度が低下する場合がある。

水性樹脂のガラス転移温度は、50～150 °C の範囲が好ましい。ガラス転移温度が、50 °C より低い場合は、乾燥時に光沢層の成膜が進みすぎ、光沢層の多孔性が低下し、インク吸収性が低下する場合がある。150 °C より高い場

合は、成膜が不足し、光沢や強度が不足する場合がある。

水性樹脂の配合量は、顔料100質量部に対し、水性樹脂が、好ましくは0～50、より好ましくは0～10の範囲内であることが好ましい。

光沢層には、必要に応じて、インク受容層と同様、インク中の染料を固着し、耐水性を付与し、記録濃度を向上させるために、カチオン性化合物を添加することができる。

カチオン性化合物としては、ポリエチレンポリアミンやポリプロピレンポリアミン等のポリアルキレンポリアミン類またはその誘導体、第2、3級アミン基や第4級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、ポリビニルアミン類、ポリビニルアミジン類、ジシアンジアミドーホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カチオン樹脂、ジシアンジアミドージエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カチオン樹脂、エピクロルヒドリンージメチルアミン付加重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド一二酸化イオウ共重合物、ジアリルアミン塩一二酸化イオウ共重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合物、アリルアミン塩の重合物、ジアルキルアミン（メタ）アクリレート4級塩重合物、アクリルアミドージアリルアミン塩共重合物等のカチオン性化合物、アクリロニトリルとN-ビニルアクリルアミジン塩酸重合体、及び、その加水分解物、ポリアミジン系樹脂が例示でき、単独または数種類を組み合わせて使用しても良い。

また、カチオン化コロイダルシリカは、インク吸収速度や印字濃度が良好であるため、特に好ましく用いられる。

光沢層を形成するための塗布液には、上記成分の他、更に、形成された塗布液層の表面を光沢ロールからスムーズに安定して剥離させるために、離型剤を添加することが好ましい。

離型剤としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸等の脂肪酸類、およびそれらのナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、アンモニウム等の塩類、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドおよびメチレン

ビスステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の脂肪族炭化水素類、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール類、ロート油、レシチン等の油脂類や脂質類、含フッ素界面活性剤等の各種界面活性剤、四フッ化エチレンポリマーやエチレン-四フッ化エチレンポリマー等のフッ素系ポリマー等が例示される。

これらの内、特に、脂肪族炭化水素またはその誘導体や変性物、脂肪酸またはその塩、脂質類が好ましく、中でも、脂肪族炭化水素としてはポリエチレンワックスが、脂肪酸としてはステアリン酸またはオレイン酸が、脂質としてはレシチンの使用がより好ましい。

また、光沢層には、上記のほかにも、一般的に塗工紙の製造において使用される各種顔料、分散剤、増粘剤、消泡剤、着色剤、帶電防止剤、防腐剤等の各種助剤を適宜添加してもよい。

上述のような成分を分散させて塗布液を調製するために用いられる分散媒としては、特に限定はないが、塗工適性などの理由で、水が好ましい。

塗布液中の総固体分濃度は、好ましくは0.1～1.5質量%、より好ましくは0.5～1.0質量%である。

光沢層の塗布量は、乾燥質量として、0.01～3 g/m²が好ましく、0.03～2 g/m²がより好ましく、0.05～1 g/m²が更に好ましい。塗布量が0.01 g/m²未満の場合は、十分な光沢層を形成することが困難なために、光沢度が低くなりやすい。また、塗布量が3 g/m²を超えると、光沢度は得やすいが、インク吸収性や記録濃度が低下しやすい。

(空隙率)

空隙率は、前述した水銀圧注入法により空隙量が測定できるため、容易に測定できる。

インク受容層の空隙率 a は、インクを十分に吸収できるように、 $45 < a < 80\%$ が好ましい。より好ましくは $55 \leq a \leq 75$ である。空隙率 a が 45% を下回るとインク吸収速度が低下し、また、 80% を越えるとインク受容層自体の層がもろくなるため、塗工層の剥がれ等の問題がある。

光沢層の空隙率 b は、光沢が十分に高くなるように、 $10 < b \leq 45\%$ が好ましい。より好ましくは $20 \leq b \leq 40$ である。空隙率 b が 10% を下回るとインク吸収が阻害されるため、インク吸収速度が大幅に低下してしまう。また、空隙率 b が 45% を越えると、表面平滑性が低下するため、光沢が低下する恐れがある。

また、 $a > b$ であり且つ $a - b > 25$ である。 $a - b \leq 25$ では、光沢性とインク吸収性のバランスが取れないため、問題である。

<プレス工程>

次いで、供給された塗布液 4 が湿润状態または半乾燥状態にあるうちに、支持体 2 を、塗布液 4 が供給された面が光沢ロール 5 に接するように、光沢ロール 5 とプレスロール 6 との間をプレスしながら通過させて塗布液層 7 を形成した後、直ちに光沢ロール 5 から塗布液層 7 を剥離するプレス工程を行う。

湿润又は半乾燥状態にある塗布液 4 を、加熱した光沢ロール 5 とプレスロール 6 との間を、塗布液 4 が供給された面が光沢ロール 5 に接するようにプレスロール 6 でプレスすることにより、インク受容層 3 上に塗布液層 7 が形成される。この際、プレス圧と温度により塗布液層 7 はインク受容層 3 に密着され、ひび割れのない均一な膜が形成される。

プレス工程後、塗布液層 7 を、ドライヤー 9 などの乾燥ゾーンで別途乾燥させる乾燥工程を行うことも可能である。

光沢ロールの表面温度は、乾燥条件等の操業性、インク受容層への密着性、光沢層表面の光沢性から、 $40 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲がより好ましい。光沢ロールの表面温度が、 40°C 未満の場合は、塗布液層中の接着剤が成膜し難く、インクジェット記録用紙の表面強度が低下する

おそれや、インク受容層への密着性が悪化したりする。130°Cを超える場合は、塗布液層中の接着剤の成膜が進みすぎたためインク吸収性が低下したり、塗布液4が沸騰し、光沢面が悪化するおそれがある。

また、光沢ロールは、耐熱性がよく、優れた鏡面性が得られることから、金属ロールであることが好ましい。また、表面に微細な凹凸をつけて光沢性を低下させるいわゆる半光沢紙にする場合、金属ロールに微細な凹凸をつけてもよい。光沢ロールの平均線中心粗さR_aは、目標とする光沢によって変わるが、例えば、10 μm以下である。

プレスロールの材質は、上述のような光沢ロールとの間での加圧をより均一にするために耐熱樹脂製が好ましい。

プレスロールによる加圧は、光沢ロールとプレスロールの間の線圧が、好ましくは50～3500N/cm、より好ましくは200～3000N/cmになるように行なうことが好ましい。光沢ロールとプレスロールの間の線圧が、50N/cm未満の場合は、線圧が均一になり難く光沢性が低下したり、塗布液層7のインク受容層3に対する密着性が低下し、表面がひび割れたりするおそれがあり、3500N/cmを超える場合は、インクジェット記録用紙を過度に加圧するためにインク受容層および光沢層の空隙を破壊するためにインク吸収性が低下するおそれがある。

<乾燥（調湿）工程>

本発明において、光沢ロール5から剥離した直後のインクジェット記録用紙1（支持体2、インク受容層3及び塗布液層7）中の水分は、湿潤状態又は半乾燥状態である。塗工層の水分率は、インク受容層や光沢層の塗布量により大きく影響されるが、例えば7～100%である。

光沢ロール5から剥離した後、ワインダーで巻き取るまでの間に平衡水分に達するような場合には、調湿・乾燥装置は不要であるが、塗布速度が速く、紙等の支持体2に含まれる水分が高い場合は、光沢ロール5から剥離してワインダーで巻き取るまでの間に、調湿装置を有する調湿工程または乾燥装置を有す

る乾燥工程が必要である。調湿または乾燥装置の能力や仕様は、インクジェット記録用紙が光沢ロール5から剥離された時点で持っている水分と平衡水分との差および塗布速度により、適宜設定される。

なお、上述のようにして形成される光沢層8の表面は、銀塩写真様の風合いを得るために、75°表面光沢度（JIS P 8142）が好ましくは70%以上、より好ましくは75%以上、さらに好ましくは80%以上であり、かつ、幅2.0mmの光学くしを使用した時の写像性（JIS H 8686-2）が好ましくは55%以上、より好ましくは57%以上、さらに好ましくは60%以上、最も好ましくは65%以上であることが好ましい。

なお、図1では、光沢ロール5とプレスロール6とを左右に並べて配置し、光沢ロール5とプレスロール6との接線の上部に塗布液溜まりを形成して、縦方向に支持体を通過させたが、例えば、光沢ロール5とプレスロール6を上下に並べて配置し、インク受容層3上に塗布液4を供給して、横方向に支持体を通過させてもよい。

以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、例中の部および%は、特に断らない限り、それぞれ質量部および質量%で示した。

（シリカゾルA）

市販沈降法シリカ（商品名：ファインシールX-45、トクヤマ社製、平均一次粒子径10nm、比表面積280m²/g、平均二次粒子径4.5μm）をサンドグラインダーにより水分散粉碎した後、ナノマイザー（商品名：ナノマイザー、ナノマイザー社製）を用いて、粉碎分散を繰り返し、分級後、平均二次粒子径80nmからなる10%分散液を調製した。該分散液にカチオン性化合物として、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド（商品名：ユニセンスCP-103、センカ社製）10部を添加し、顔料の凝集と、分散液の増粘を

起こさせた後、再度ナノマイザーを用いて、粉碎分散を繰り返し、平均二次粒子径 250 nm からなる 8% 分散液を調製しシリカゾル A を得た。

(シリカゾル B)

市販沈降法シリカ（商品名：ファインシール X-45、トクヤマ社製、平均一次粒子径 10 nm、比表面積 280 m²/g、平均二次粒子径 4.5 μm）をサンドグラインダーにより水分散粉碎した後、ナノマイザー（商品名：ナノマイザー、ナノマイザー社製）を用いて、粉碎分散を繰り返し、分級後、平均二次粒子径 80 nm からなる 10% 分散液を調製した。該分散液にカチオン性化合物として、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド（商品名：ユニセンス CP-103、センカ社製）10 部を添加し、顔料の凝集と、分散液の増粘を起こさせた後、再度ナノマイザーを用いて、粉碎分散を繰り返し、平均二次粒子径 1.3 μm からなる 8% 分散液を調製しシリカゾル B を得た。

(シリカゾル C)

市販ゲル法シリカ（商品名：ニップジェル AZ 600、日本シリカ社製、平均一次粒子径 10 nm、比表面積 300 m²/g）をサンドグラインダーにより水分散粉碎した後、ナノマイザー（商品名：ナノマイザー、ナノマイザー社製）を用いて、粉碎分散を繰り返し、分級後、平均二次粒子径 80 nm からなる 10% 分散液を調製した。該分散液にカチオン性化合物として、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド（商品名：ユニセンス CP-103、センカ社製）10 部を添加し、顔料の凝集と、分散液の増粘を起こさせた後、再度ナノマイザーを用いて、粉碎分散を繰り返し、平均二次粒子径 300 nm からなる 8% 分散液を調製しシリカゾル C を得た。

(シリカゾル D)

市販気相法シリカ（商品名：レオロシール QS-30、トクヤマ社製、平均一次粒子径 10 nm、比表面積 300 m²/g）をサンドグラインダーにより水分散粉碎した後、ナノマイザー（商品名：ナノマイザー、ナノマイザー社製）

を用いて、粉碎分散を繰り返し、分級後、平均二次粒子径 80 nm からなる 10% 分散液を調製した。該分散液にカチオン性化合物として、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド（商品名：ユニセンス CP-103、センカ社製）10 部を添加し、顔料の凝集と、分散液の増粘を起こさせた後、再度ナノマイザーを用いて、粉碎分散を繰り返し、平均二次粒子径 300 nm からなる 8% 分散液を調製しシリカゾル D を得た。

（シリカゾル E）

市販沈降法シリカ（商品名：ファインシール X-45、トクヤマ社製、平均一次粒子径 10 nm、平均二次粒子径 4.5 μm）をサンドグライナーにより水分散粉碎した後、ナノマイザー（商品名：ナノマイザー、ナノマイザー社製）を用いて、粉碎分散を繰り返し、分級後、平均二次粒子径 500 nm からなる 20% 分散液を調製しシリカゾル E を得た。

（アルミナゾル A）

市販アルミナ粒子（商品名：AKP-G020、BET 比表面積 200 m²/g、γ-アルミナ、住友化学社製）をサンドグライナーにより粉碎分散した後、さらにマイクロフルイダイザーを用いて粉碎分散を繰り返し、平均二次粒子径 200 nm からなる 10% 分散液に調製しアルミナゾルを得た。

（支持体 A）

CSF（JIS P-8121）が 250 mL まで呑解した針葉樹晒クラフトパルプ（NBKP）と、CSF が 250 mL まで呑解した広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）とを、質量比 2:8 の割合で混合し、濃度 0.5% のパルプスラリーを調製した。このパルプスラリー中に、パルプ絶乾質量に対し、カチオン化澱粉 2.0%、アルキルケテンダイマー 0.4%、アニオン化ポリアクリルアミド樹脂 0.1%、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂 0.7% を添加し、十分に攪拌して分散させた。

上記組成のパルプスラリーを長網マシンで抄紙し、ドライヤー、サイズプレ

ス、マシンカレンダーを通し、坪量 180 g/m^2 、密度 1.0 g/cm^3 の原紙を製造した。上記サイズプレス工程に用いたサイズプレス液は、カルボキシル変性ポリビニルアルコールと塩化ナトリウムとを $2:1$ の質量比で混合し、これを水に加えて過熱溶解し、濃度5%に調製したもので、このサイズプレス液を紙の両面に、合計で 25 mL/m^2 塗布して、支持体A（透気度：300秒）を得た。

（支持体B）

上記支持体Aの原紙の両面に、コロナ放電処理した後、バンバリーミキサーで混合分散した下記のポリオレフィン樹脂組成物1を、支持体Aのフェルト面側に、塗工量 25 g/m^2 となるようにして、また、下記のポリオレフィン樹脂組成物2を、支持体Aのワイヤー側に、塗工量 20 g/m^2 となるように、T型ダイを有する溶融押出し機（溶融温度 320°C ）で塗布し、フェルト面側を鏡面のクーリングロール、ワイヤー面側を粗面のクーリングロールで冷却固化して、平滑度（王研式、J. T A P P I N o. 5）が6000秒、不透明度（J I S P 8 1 3 8）が93%の樹脂被覆した支持体B（透気度： >10000 秒）を得た。

（ポリオレフィン樹脂組成物1）

長鎖型低密度ポリエチレン樹脂（密度 0.926 g/cm^3 、メルトイインデックス 20 g/10分 ）35部、低密度ポリエチレン樹脂（密度 0.919 g/cm^3 、メルトイインデックス 2 g/10分 ）50部、アナターゼ型二酸化チタン（商品名：A-220、石原産業社製）15部、ステアリン酸亜鉛0.1部、酸化防止剤（商品名：Irganox 1010、チバガイギー社製）0.03部、群青（商品名：青口群青N.O. 2000、第一化成社製）0.09部、蛍光増白剤（商品名：UVITEX OB、チバガイギー社製）0.3部を混合し、ポリオレフィン樹脂組成物1とした。

（ポリオレフィン樹脂組成物2）

高密度ポリエチレン樹脂（密度0.954 g/cm³、メルトイインデックス20 g/10分）65部、低密度ポリエチレン樹脂（密度0.919 g/cm³、メルトイインデックス2 g/10分）35部を溶融混合し、ポリオレフィン樹脂組成物2とした。

（支持体C）

CSF（JIS P-8121）が250mLまで呑解した針葉樹晒クラフトパルプ（NBKP）と、CSFが250mLまで呑解した広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）とを、質量比2:8の割合で混合し、濃度0.5%のパルプスラリーを調製した。このパルプスラリー中に、パルプ絶乾質量に対し、カチオン化澱粉2.0%、アルキルケテンダイマー0.4%、アニオン化ポリアクリルアミド樹脂0.1%、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂0.7%を添加し、十分に攪拌して分散させた。

上記組成のパルプスラリーを長綱マシンで抄紙し、ドライヤー、マシンカレンダーを通し、坪量150 g/m²、密度0.75 g/cm³の原紙を製造し、支持体C（透気度：35秒）を得た。

実施例1

シリカゾルA100部に5%ポリビニルアルコール（商品名：PVA-135H、クラレ社製、重合度：3500、ケン化度：99%以上）24部を混合し、マイヤーバーで塗工量が25 g/m²（塗工層の厚さは38 μm）となるよう支持体B上に塗布乾燥してインク受容層を設けた。次に、平均粒子径25 nmのコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス50、日産化学社製）を10%に希釈し、図1に示すようにインク受容層上に塗工し、湿潤状態にあるうちに、表面温度100°Cとしたクロム鍍金仕上げした鏡面ドラムに線圧2000 N/cmで圧接し光沢層を形成したのち、100°C、15分間乾燥してインクジェット記録用紙を得た。なお、光沢層の塗工量は0.5 g/m²、厚みは1 μmであった。

実施例 2

実施例 1 のシリカゾル A 100 部の代りに、シリカゾル B 100 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

実施例 3

実施例 1 のシリカゾル A 100 部の代りに、シリカゾル C 100 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

実施例 4

実施例 1 のシリカゾル A 100 部の代りに、シリカゾル D 100 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

実施例 5

実施例 1 のシリカゾル A 100 部の代りに、アルミナゾル A 100 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

実施例 6

シリカゾル E 100 部に 5 % ポリビニルアルコール（商品名：PVA-135H、クラレ社製、重合度：3500、ケン化度：99 % 以上）24 部を混合し、マイヤーバーで塗工量が 20 g / m² となるように支持体 B 上に塗布乾燥して第 2 のインク受容層設けた。第 2 のインク受容層上に、シリカゾル A 100 部に 5 % ポリビニルアルコール（商品名：PVA-135H、クラレ社製、重合度：3500、ケン化度：99 % 以上）24 部を混合し、マイヤーバーで塗工量が 5 g / m² となるように塗布乾燥して第 1 のインク受容層を設けた。全インク受容層の厚みは 38 μ m であった。次に、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックス 50、日産化学社製）を 10 % に希釀し、第 1 のインク受容層上に塗工し、湿潤状態にあるうちに、表面温度 100 °C としたクロム鍍金仕上げした鏡面ドラムに線圧 2000 N / cm で圧接し光沢層を形成したのち、100 °C、15 分間乾燥してインクジェット記録用紙を得た。なお、光沢層の塗工

量は0.5 g/m²、厚みは1 μmであった。

実施例 7

実施例 6 の第 2 のインク受容層の形成において、シリカゾル E 100 部の代りに、サイロジエット 703A（グレースデビソン社製、比表面積：280 m²/g、平均二次粒子径 300 nm）を用いた以外は、実施例 6 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

実施例 8

実施例 6 のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス 50、日産化学社製）の代りに平均粒子径 15 nm のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス AK、日産化学社製）を用いた以外は、実施例 6 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

実施例 9

実施例 6 のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス 50、日産化学社製）の代りにシリカゾル A を用いた以外は、実施例 6 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

実施例 10

実施例 6 のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス 50、日産化学社製）の代りに平均粒子径 15 nm のアルミナゾル（商品名：アルミナゾル 520、日産化学社製）を用いた以外は、実施例 6 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

実施例 11

実施例 6 のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス 50、日産化学社製）の代りに平均粒子径 25 nm のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス CM、日産化学社製）を用いた以外は、実施例 6 と同様にインクジェット記録

用紙を得た。

実施例 1 2

実施例 6 のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス 50、日産化学社製）の代りに平均粒子径 25 nm のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス O40、日産化学社製）を用いた以外は、実施例 6 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

実施例 1 3

実施例 1 2 の光沢層の形成において、線圧 2000 N/cm の代りに線圧 3500 N/cm で圧接し光沢層を形成した以外は、実施例 1 2 と同様にインクジェット記録用紙を得た。インク受容層の厚みは 35 μm、光沢層の厚みは 0.8 μm であった。

実施例 1 4

実施例 1 2 の光沢層の形成において、線圧 2000 N/cm の代りに線圧 50 N/cm で圧接し光沢層を形成した以外は、実施例 1 2 と同様にインクジェット記録用紙を得た。光沢層の厚みは 1.5 μm であった。

実施例 1 5

実施例 1 2 の光沢層の形成において、表面温度 100 °C としたクロム鍍金仕上げした鏡面ドラムの代りに表面温度 40 °C としたクロム鍍金仕上げした鏡面ドラムで圧接し光沢層を形成した以外は、実施例 1 2 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

実施例 1 6

実施例 1 2 の支持体 B の代りに、市販のポリプロピレン合成紙（商品名：ユポ GWG-140、ユポコーポレーション社製）を用いた以外は、実施例 1 2 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

比較例 1

実施例 1 2 の支持体 B の代りに、支持体 C を用いた以外は、実施例 1 2 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

比較例 2

実施例 1 において、光沢層を形成しない以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

実施例 1 7

支持体 B に、ゲル法シリカ（商品名：サイロジエット P 6 1 2、グレースデビソン社製、平均一次粒子径：1 0 n m、平均二次粒子径：7. 5 μ m）1 0 0 部にシリル変性ポリビニルアルコール（商品名：クラレポバール P V A R - 1 1 3 0、クラレ社製、重合度 1 7 0 0）3 5 部を混合し、濃度 1 5 % とした第 2 のインク受容層用塗料を、乾燥塗工量が 1 5 g / m² となるように、ダイコーダーで塗布した。

塗布した第 2 のインク受容層用塗料が乾燥する前に、シリカゾル A 1 0 0 部にポリビニルアルコール（商品名：クラレポバール P V A 1 3 5 H、クラレ社製、重合度 3 5 0 0）3 0 部を混合し、濃度 8 % とした第 1 のインク受容層用塗料を、乾燥塗工量が 5 g / m² となるように、ダイコーダーで塗布、乾燥して、第 1 及び第 2 のインク受容層を形成した。このときのインク受容層の厚みは 2 8 μ m であった。

次に、ガラス転移点 8 5 °C のスチレン-2-ヘキシリアクリレート共重合体樹脂と平均粒子径 3 0 n m のコロイダルシリカの 5 0 : 5 0 複合体を 1 0 0 部、粘度調整剤としてアルキルビニルエーテル・マレイン酸誘導体樹脂 5 部、離型剤としてレシチン 3 部を、水とともに混合・分散し、固形分濃度 1 0 % の光沢層塗料を、第 1 のインク受容層上に塗工し、光沢層塗料が湿潤状態にあるうちに、直ちに表面温度 1 0 0 °C としたクロム鍍金仕上げした鏡面ドラムに線圧 5 0 k g で圧接し、インクジェット記録用紙を得た。この時光沢層塗料の乾燥

塗工量は、 2 g/m^2 であった。このときの光沢層の厚みは $2.5 \mu \text{m}$ であった。

実施例 18

実施例 17 の第 2 のインク受容層において、第 2 のインク受容層用塗料の代りに第 1 のインク受容層用塗料を用いた以外は、実施例 17 と同様にインクジエット記録用紙を得た。このときのインク受容層の厚みは $30 \mu \text{m}$ であった。

実施例 19

実施例 17 の支持体 B の代りに市販のポリプロピレン合成紙（商品名：ユポ GWG-140、ユポコーポレーション社製、透気度： > 10000 秒）を用いた以外は、実施例 17 と同様にインクジエット記録用紙を得た。

比較例 3

実施例 17 の支持体 B の代りに支持体 C を用いた以外は、実施例 17 と同様にインクジエット記録用紙を得た。

実施例 20

シリカゾル D 100 部に 5% ポリビニルアルコール（商品名：PVA-135H、クラレ社製、重合度：3500、ケン化度：99%以上）24 部を混合し、マイヤーバーで塗工量が 25 g/m^2 となるように支持体 B 上に塗布乾燥してインク受容層を設けた。このときのインク受容層の厚みは $37 \mu \text{m}$ であった。次に、平均粒子径 25 nm のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス〇40、日産化学社製）を 10% に希釈し、インク受容層上に塗工し、湿潤状態にあるうちに、表面温度 100°C としたクロム鍍金仕上げした鏡面ドラムに線圧 2000 N/cm で圧接し光沢層を形成したのち、 100°C 、15 分間乾燥してインクジエット記録用紙を得た。このときの光沢層の厚みは $1 \mu \text{m}$ であった。

実施例 2 1

シリカゾル D 1 0 0 部に 5 % ポリビニルアルコール（商品名：PVA-135H、クラレ社製、重合度：3500、ケン化度：99%以上）24部を混合し、マイヤーバーで塗工量が 25 g/m²となるように支持体 B 上に塗布乾燥してインク受容層を設けた。このときのインク受容層の厚みは 37 μm であった。次に、平均粒子径 25 nm のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス O 40、日産化学社製）に 2 % ポリビニルアルコール（商品名：クラレポバール PVA R-1130、クラレ社製、重合度：1170）1 部を混合し、インク受容層上にマイヤーバーで塗布し、100°C、15 分間乾燥してインクジエット記録用紙を得た。このときの光沢層の厚みは 1.5 μm であった。

実施例 2 2

実施例 2 0 のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス O 40、日産化学社製）の代りに平均粒子径 100 nm のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス MP 1040、日産化学社製）を用いた以外は、実施例 2 0 と同様にインクジエット記録用紙を得た。

実施例 2 3

実施例 2 0 のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス O 40、日産化学社製）の代りに平均粒子径 45 nm のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス 20L、日産化学社製）を用いた以外は、実施例 2 0 と同様にインクジエット記録用紙を得た。

実施例 2 4

実施例 2 0 のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス 50、日産化学社製）の代りに平均粒子径 5 nm のコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス XS、日産化学社製）を用いた以外は、実施例 2 0 と同様にインクジエット記録用紙を得た。

実施例 25

実施例 20 のインク受容層においてポリビニルアルコール（商品名：PVA-135H、クラレ社製、重合度：3500、ケン化度：99%以上）24部の代りにポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ社製、重合度：1700、ケン化度：99%以上）を用いた以外は、実施例 20 と同様にインクジェット記録用紙を得た。

<試験例 1 >

実施例および比較例で得たインクジェット記録用紙の 75 度表面光沢度、写像性、コックリング、印字光沢感、インク吸収性および印字濃度を評価した結果を表 1 に示す。各評価については、下記の方法で測定した。

(75° 表面光沢度)

JIS P 8142 に記載の方法で、インクジェット記録用紙の 75° 光沢度を測定した。

(写像性)

JIS H 8686-2 に記載の方法で、写像性測定機（ICM-1DP、スガ試験機社製）で反射 45°、2.0 mm の光学くしにおける白紙部の写像性を塗工方向がスリットと直角になるように測定した。表中に示した数字は 5 回測定の平均値である。

(コックリング)

コックリングは、インクジェットプリンタ BJF 870（キヤノン社製）を用いて行った。インクカートリッジは、キヤノン社性 BCI-6C、BCI-6M、BCI-6Y、BCI-Bk、BCI-6PC および BCI-6PM フォトを使用した。評価は、シアンインクとマゼンタインクの 2 色混合のベタ印字部に発生したコックリングを目視にて評価した。

○：コックリングが全く認められず、良好な状態。

△：コックリングがあり、使用状況によっては問題となるレベル。

×：コックリングが著しく、実用にならないレベル。

(印字光沢感)

前記、コックリングで得られたベタ印字部を目視にて評価した。

○：目視の印字光沢感があり、良好な状態。

△：目視の印字光沢感が若干低下している状態。

×：目視の印字光沢感が低く、光沢が感じられない状態。

(インク吸収性)

前記、コックリングで得られたベタ印字部を目視にて評価した。

○：ベタ部にムラが見られず、良好な状態。

△：ベタ部にムラが若干見られ、使用状況によっては問題となるレベル。

(印字濃度)

印字濃度は、インクジェットプリンタ B J F 8 7 0 (キヤノン社製) を用いて行った。インクカートリッジは、キヤノン社性 B C I - 6 C、B C I - 6 M、B C I - 6 Y、B C I - B k、B C I - 6 P C および B C I - 6 P M フォトを使用した。評価は、黒ベタ印字部をマクベス反射濃度計 (マクベス社製、R D - 9 1 4) を用いて測定した。表中に示した数字は 5 回測定の平均値である。

(空隙率および比表面積基準細孔モード直径)

マイクロメトリックスポアザイザー 9 3 2 0 (島津製作所社製) を用い、水銀圧入法により、全細孔比表面積および全細孔容積を測定し、空隙率および比表面積基準細孔モード直径を求めた。

表1

	75° 表面光沢度	写像性	コッキング	印字光沢感	インク吸収性	印字濃度	a	b	モード径(nm)
実施例1	78	77	○	○	○	2.35	60	30	20
実施例2	71	70	○	△	○	2.26	57	30	90
実施例3	78	77	○	○	○	2.35	60	30	20
実施例4	80	79	○	○	○	2.37	67	30	25
実施例5	83	79	○	○	○	2.40	62	30	23
実施例6	78	75	○	○	○	2.40	63	30	35
実施例7	80	75	○	○	○	2.41	60	30	30
実施例8	80	77	○	○	○	2.50	60	25	30
実施例9	60	75	○	○	○	2.25	60	55	30
実施例10	83	79	○	○	○	2.47	60	25	28
実施例11	78	75	○	○	○	2.40	60	30	32
実施例12	80	76	○	○	○	2.48	60	30	32
実施例13	85	67	○	○	△	2.47	55	30	25
実施例14	73	83	○	△	○	2.25	60	28	32
実施例15	75	79	○	○	○	2.27	60	30	32
実施例16	80	79	○	○	○	2.48	60	30	32
比較例1	57	31	×	×	○	1.98	60	30	32
比較例2	48	37	○	×	○	2.22	60	—	38
実施例17	75	75	○	△	○	2.22	53	23	100
実施例18	85	76	○	○	○	2.31	60	24	20
実施例19	75	78	○	△	○	2.25	53	23	100
比較例3	60	52	△	×	○	2.03	53	23	100
実施例20	82	77	○	○	○	2.49	67	30	25
実施例21	78	60	○	△	○	2.51	67	40	30
実施例22	77	75	○	○	○	2.31	67	35	30
実施例23	79	77	○	○	○	2.40	67	33	30
実施例24	85	78	○	○	△	2.48	60	20	18
実施例25	82	76	○	○	△	2.41	67	30	25

実施例 1～25（本発明）で製造したインクジェット記録用紙は、いずれも、インク受容層のみの場合よりも高い表面光沢と写像性を有しており、特に、光沢層に平均一次粒子径が 5～100 nm の顔料を用いると、70%以上の高い 75° 表面光沢度と、55%以上の高い写像性を有しており、また、コックリングが全く認められなかった。さらに、印字光沢感及びインク吸収性が良好で、印字濃度が高いものであった。

つまり、実施例 1～25（本発明）で製造したインクジェット記録用紙は、いずれも、光沢度が高く、コックリングのない優れた外観を有し、また、印字光沢感やインク吸収性が良好で、記録濃度が高い優れた記録特性を有するものであった。

実施例 12 と比較例 1 とを比較すると、高透気性（透気度 35 秒）の支持体 C を用いた比較例 1 よりも、低透気性（透気度：>1000 秒）の支持体 B を用いた実施例 12 のインクジェット記録用紙の方が、全ての項目で優れていた。

実施例 1 と比較例 2 とを比較すると、光沢層を設けなかった比較例 2 のインクジェット記録用紙は、インク吸収性は同等であるものの、その他の全ての項目で、実施例 1 のインクジェット記録用紙よりも劣っていた。

実施例 17（支持体として支持体 B を使用）と、比較例 3（支持体として支持体 A を使用）とを比較すると、低透気性の支持体 B を用いたインクジェット記録用紙（実施例）は、75° 表面光沢度や写像性などの他の全ての項目で、比較例よりも優れていた。

また、インク受容層に用いる微細顔料の二次粒子径を変えることなく、光沢層に用いる微細顔料の平均一次粒子径を小さくすると、光沢度が向上するが、8 nm になるとインク吸収性が低下する。また、平均一次粒子径を大きくすると、徐々に印字濃度が低下する。

実施例 1, 3, 4 と実施例 2 とを比較すると、平均二次粒子径が 1.3 μm 以下のシリカゾルを用いた実施例 1, 3, 4 のインクジェット記録用紙は、7

5° 表面光沢度や印字光沢感、印字濃度が良好であった。

実施例20と実施例25とを比較すると、重合度3500のPVAを用いると、重合度1700のPVAを用いる場合よりもインク吸収性が向上し、印字濃度が高くなることがわかった。

産業上の利用の可能性

上述のように、従来のキャスト塗工紙の製造方法が、湿潤可塑化状態にある塗布層表面を、加熱した光沢ロールに圧接、乾燥して光沢層を形成した後、光沢ロールから離型して鏡面を写し取るのに対し、本発明は、インク受容層上に、光沢層を形成するための塗布液を供給し、該塗布液が湿潤状態または半乾燥状態にあるうちに、支持体を、該塗布液が供給された面が光沢ロールに接するように、光沢ロールとプレスロールとの間をプレスしながら通過させて塗布液層を形成した後、直ちに前記光沢ロールから該塗布液層を剥離することにより光沢層を設ける。

本発明のインクジェット記録用紙は、インク吸収性やインク吸収速度をほとんど低下させずに、高い表面光沢度を有し、且つ、ひび割れがなく、ドット再現性に優れたインクジェット記録適性を有する。

請求の範囲

1. 低透気性又は非透気性の支持体と、該支持体上に塗布形成された少なくとも一層のインク受容層と、該インク受容層上にさらに塗布形成された光沢層とを有するインクジェット記録用紙であつて、

前記光沢層と接するインク受容層は、細孔分布の比表面積基準モード直径が 100 nm 以下ののみであり、平均二次粒子径 1.3 μm 以下の顔料を主成分とし、

前記光沢層は、平均一次粒子径 5 ~ 100 nm の顔料を主成分とする特徴とするインクジェット記録用紙。

2. 前記光沢層表面の 75° 表面光沢度 (JIS P 8142) が 70% 以上であり、且つ、幅 2.0 mm の光学くしを使用した時の写像性 (JIS H 8686-2) が 55% 以上である請求項 1 記載のインクジェット記録用紙。

3. 前記インク受容層の空隙率 a % と、前記光沢層の空隙率 b % が、下記の式：

$$a > b, a - b > 25, 45 < a < 80, 10 < b \leq 45$$

を満たす請求項 1 記載のインクジェット記録用紙。

4. 前記光沢層の厚みが、0.02 ~ 4 μm であり且つ前記インク受容層全体の厚みの 1/10 以下である請求項 1 記載のインクジェット記録用紙。

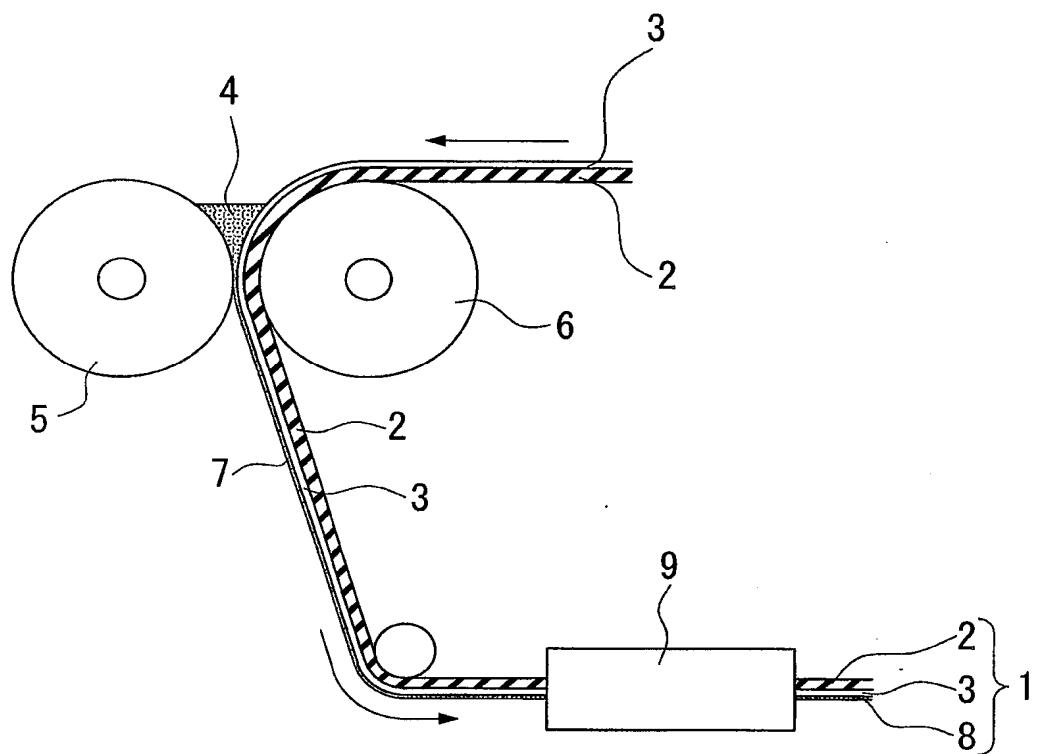
5. 前記インク受容層の少なくとも一層が、顔料および接着剤を含有し、前記接着剤が、重合度 3000 ~ 5000 のポリビニールアルコールである請求項 1 記載のインクジェット記録用紙。

6. 前記支持体が、フィルム又は樹脂被覆紙である請求項 1 記載のインクジェット記録用紙。

7. 前記光沢層が、光沢ロールにより形成されたものである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のインクジェット記録用紙。

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01, D21H19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 803374 A2 (OJI PAPER CO., LTD.), 29 October, 197 (29.10.97), Page 9, line 35 to page 12, line 31; examples II-6, II-7, IV-2, IV-3, IV-4, IV-12, IV-15 & JP 10-86510 A & JP 10-71764 A	1-7
X	EP 1038691 A1 (Oji Paper Co., Ltd.), 27 September, 2000 (27.09.00), Full text; all drawings & JP 10-315610 A & JP 11-147361 A	1-7
A	JP 10-181184 A (Oji Paper Co., Ltd.), 07 July, 1998 (07.07.98), Full text (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
10 February, 2003 (10.02.03)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11680

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5647935 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 15 July, 1997 (15.07.97), Full text; all drawings & JP 8-164668 A	1-7
A	JP 8-11423 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 16 January, 1996 (16.01.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 11-268405 A (Oji Paper Co., Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B41M5/00, B41J2/01, D21H19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 803374 A2 (OJI PAPER COMPANY LIMITED) 1997. 10. 29, 第9頁第35行-第12頁第31行、 例II-6, II-7, IV-2, IV-3, IV-4, IV-12及びIV-15 & JP 10-86510 A & JP 10-71764 A	1-7
X	EP 1038691 A1 (Oji Paper Co., Ltd) 2000. 09. 27, 全文全図 & JP 10-315610 A & JP 11-14736 1 A	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10.02.03	国際調査報告の発送日 25.02.03		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 野田 定文	2H	9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 10-181184 A (王子製紙株式会社) 1998. 07. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	U S 5647935 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.) 1997. 07. 15, 全文全図 & J P 8-164668 A	1-7
A	J P 8-11423 A (新王子製紙株式会社) 1996. 01. 16, 全文全図 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 11-268405 A (王子製紙株式会社) 1999. 10. 05, 全文全図 (ファミリーなし)	1-7